



УДК 541.183

Адсорбционный объем и плотность адсорбата

Якубов Э.С., Ларионов О.Г.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 28.04.2011 г.

Аннотация

В работе предложен метод оценки адсорбционного объема и средней плотности адсорбата. В основе метода лежит предположение, что плотность адсорбата при критической температуре равна удвоенной критической плотности объемной жидкости. Кроме этого, в расчетах используется экспериментально определенный термический коэффициент предельной величины адсорбции. Метод опробован на шести адсорбционных системах.

Ключевые слова: адсорбционный объем, плотность адсорбата

A method is proposed for estimating adsorption volume and average adsorbate density. The method is based on the assumption that the adsorbate density at critical temperature is equal to the doubled critical density of the bulk liquid. Besides, calculations are made by using the experimentally determined thermal coefficient of limiting adsorption. The method is tested for its validity by applying to six adsorption systems.

Keywords: adsorption volume, adsorbate density

Введение

Первые прямые измерения плотности адсорбата вдоль линии равновесия пар – жидкость как функции температуры были проведены Серпинским с сотрудниками [1, 2, 3] для ряда углеводородов и воды на цеолите NaX без связующего. В этих работах получены важные экспериментальные данные по температурной зависимости предельной величины адсорбции, которую обычно было принято находить экстраполяцией изотермы адсорбции пара; в хорошем приближении оценена плотность адсорбата на линии насыщения в широком температурном интервале; экспериментально подтверждено существование области температур, в которой плотность адсорбата меньше плотности соответствующей объемной жидкости, и области, в которой она выше. И только при одной температуре T_0 на границе этих областей плотности адсорбата и объемной жидкости равны друг другу. И что важно, величины приведенных температур $\tau = T_0 / T_{кр}$ для разных адсорбатов группируются в довольно узком диапазоне значений, равном по оценкам авторов 0.88 ± 0.05 .

Важно и другое, результаты этих работ позволили критически оценить надежность существующих эмпирических методов вычисления плотности адсорбата и ее температурной зависимости. Среди таких методов наиболее известны и чаще

используются два. Первый – это метод Николаева-Дубинина [4], который основан на двух постулатах. Согласно одному плотность адсорбата при критической температуре ρ_m принимается равной утроенной критической плотности соответствующей объемной жидкости, то есть, $\rho_m = 3\rho_{кр} = M/b$, где M – молекулярная масса, b это константа уравнения ван дер Ваальса, связанная с критическими параметрами следующими соотношениями: $3b = V_c$ или $8b = RT_c/P_c$. Физически b имеет смысл учетверенного собственного объема молекулы. Согласно второму предположению при температуре нормального кипения T_k адсорбтива плотности адсорбата ρ_a и объемной жидкости ρ_k равны друг другу. Определив таким образом координаты двух точек на диаграмме плотность-температура и приняв для плотности адсорбата линейную зависимость от температуры, авторы получили уравнение для плотности адсорбата в форме

$$\rho_a = (\rho_k T_{кр} - \rho_m T_k) / (T_{кр} - T_k) - [(\rho_k - \rho_m) / (T_{кр} - T_k)] T \quad (1)$$

На Рис.1 приведена диаграмма, иллюстрирующая метод Николаева-Дубинина. Как показали прямые измерения, температура равных плотностей T_0 для изученных систем выше принятой в методе Николаева-Дубинина T_k в среднем приблизительно на 100 кельвинов, а температурные коэффициенты адсорбции отличаются на 11 – 24 процентов. Это говорит о том, что величина ρ_m завышена. Еще большие расхождения с экспериментом обнаруживает метод Басмаджяна и сотр. [5, 6], согласно которому при $T \leq T_k$ плотность адсорбата и ее температурный коэффициент α_0 равны таковым для объемной жидкости, а выше T_k – температурный коэффициент адсорбата обратно пропорционален температуре.

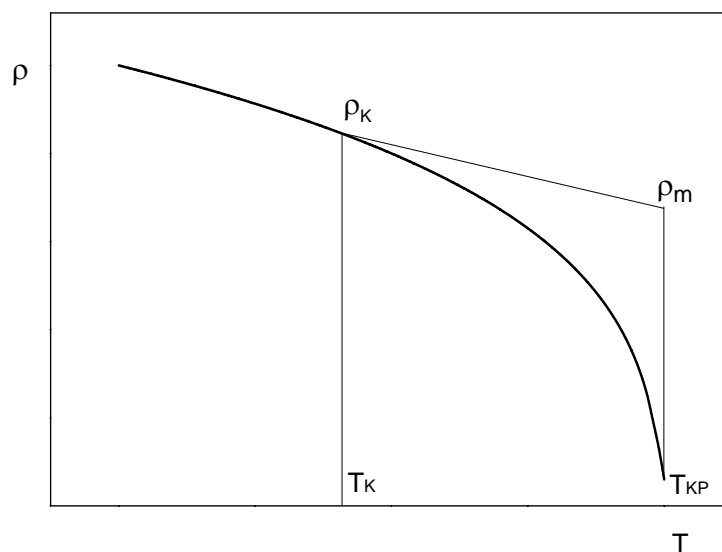


Рис. 1. Зависимость плотности адсорбата выше температуры кипения по Николаеву-Дубинину

Усовершенствованный метод и обсуждение результатов

В предлагаемом методе мы не постулируем и не используем величину труднооцениваемого адсорбционного объема, а получаем его как один из результатов нашего подхода.

Здесь следует особо остановиться на понятии адсорбционный объем или адсорбционная емкость. В пористом твердом теле – в кристаллическом или аморфном – имеются пустоты, геометрический объем которых на единицу массы можно рассматривать как величину постоянную. Отметим, что для адсорбционных целей этот объем пренебрежимо мало зависит от температуры и давления.

Другое дело адсорбционный объем, то есть объем, доступный для адсорбата. Этот объем существенно зависит от природы и структуры молекул адсорбата, особенно для микропористых адсорбентов. К примеру, объем малых полостей цеолитов типа А и Х составляют 15 – 18 процентов от общего объема пустот, а для подавляющего большинства соединений этот объем недоступен и не может рассматриваться как адсорбционный. Согласно [7] даже объем больших полостей цеолита NaX, определенный по разным адсорбатам, может различаться на треть. Это обстоятельство имеет принципиальное значение при вычислении плотностей адсорбированного вещества. В связи с этим, нам представляется не совсем корректным, когда при расчетах плотностей принимается одно фиксированное значение адсорбционного объема для всех изученных адсорбатов, как это сделано в работах [2, 3].

Что касается термического коэффициента предельной адсорбции α_0 при давлении насыщенного пара $\alpha_0 = -d \ln a_0 / dT$, мы используем экспериментально измеренные величины. Единственная величина, которая постулируется в предлагаемом подходе, – это плотность адсорбата при критической температуре адсорбтива ρ_m . *A priori* можно лишь утверждать, что плотность адсорбата при критической температуре адсорбтива должна удовлетворять неравенству

$$\rho_{кр} < \rho_m < 3\rho_{кр} \quad (2)$$

Первое неравенство следует из известного экспериментального факта (см. например [8, 9]), что при критической температуре и равновесном критическом давлении избыточная адсорбция не равна нулю и положительна. А это и значит, что $\rho_m > \rho_{кр}$. Справедливость второго неравенства вытекает из сравнения утроенной критической плотности с плотностью жидкости при температуре нормального кипения. Первая величина $3\rho_{кр}$ всегда оказывается больше второй ρ_0 . Тем более $3\rho_{кр}$ будет превосходить ρ_0 – плотность жидкости при температуре T_0 , лежащей выше T_k , в которой по измерениям [3] плотность жидкости равна плотности адсорбата. А это означает, что плотность адсорбата должна вопреки основным принципам термодинамики расти с ростом температуры. Это противоречие подтверждает неравенство (2).

Исходя из ограничения накладываемого неравенством (2), сделаем для плотности адсорбата при критической температуре следующее допущение: $\rho_m = 2\rho_{кр}$. Далее, из известной линейной зависимости логарифма предельной адсорбции от температуры $\ln a_0 = A - \alpha_0 T$ следует (если из обеих частей уравнения вычтем $\ln W_0$), что линейные зависимости логарифма плотности адсорбата $\ln \rho_a$ и логарифма предельной адсорбции $\ln a_0$ имеют один и тот же наклон, равный термическому коэффициенту предельной адсорбции α_0 , то есть

$$\ln \rho_a = B - \alpha_0 T \quad (3)$$

или

$$\rho_a = \exp(B - \alpha_0 T) \quad (3a)$$

Из условия, что при критической температуре $\rho_a = \rho_m = 2\rho_{кр}$, легко находим константу В и уравнение (3а) принимает окончательный вид

$$\rho_a = \exp\{(\ln 2 + \ln \rho_{кр} + \alpha_0 T_{кр}) - \alpha_0 T\} \quad (4)$$

Решая совместно уравнение (4) и уравнение для зависимости плотности объемной жидкости, находим температуру T_0 , при которой плотности адсорбата и объемной жидкости одинаковы и равны ρ_0 .

Определив температуру равных плотностей T_0 , находим для этой температуры предельную величину адсорбции a_0 по известной экспериментальной зависимости, выражая ее в г/г. Далее легко находим приведенную температуру $\tau = T_0 / T_{кр}$ и адсорбционный объем $W_0 = a_0 / \rho_0$. Такие расчеты были проведены для шести систем, измеренных в работах [2, 3].

Результаты расчетов сведены в Таблицу 1, а на Рис. 2 иллюстрируется процедура определения температуры T_0 на примере системы бензол – цеолит NaX.

Обратим внимание, что приведенные температуры лежат в более узком диапазоне значений, чем в работе [3]. Среднее значение приведенных температур равных плотностей равно $\tau_{ср} = 0.8293 \pm 0.0246$, то есть разброс составляет менее 3 процентов. Если сравнить плотности адсорбата и объемной жидкости при температуре кипения, то минимальное отличие 4.8% оказывается у н-бутана, а максимальное 11% у н-пентана. Результаты для других адсорбатов таковы: бензол – 10.4%, н-нонан – 5.4%, н-додекан – 8.1%, вода – 6.6%. Что касается адсорбционных объемов, то все вычисленные величины W_0 имеют разумные значения, не выходящие за пределы, характерных для углеводородов ($0.26 - 0.334 \text{ см}^3/\text{г}$) и воды ($0.36 \text{ см}^3/\text{г}$) [7].

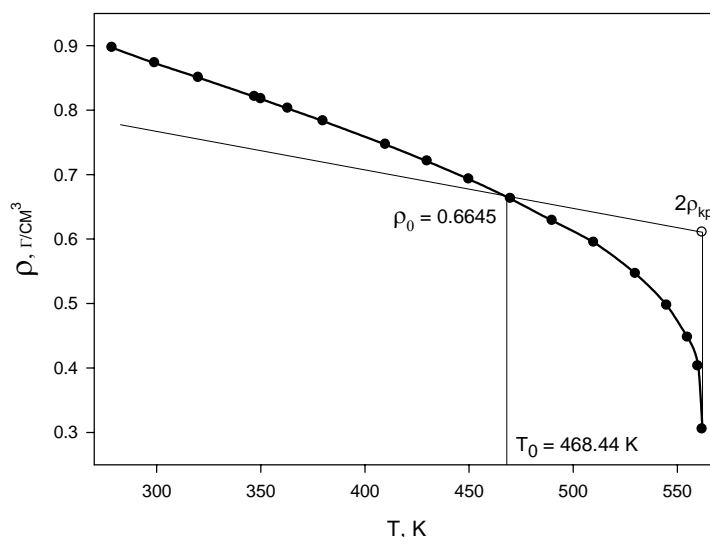


Рис. 2. Температурные зависимости средней плотности адсорбата (прямая линия) и плотности объемной жидкости (черные точки) для системы C_6H_6 – цеолит NaX

Специфика расчетов для воды

Известно, что адсорбция полярной молекулы воды ($\mu = 1.85 \text{ D}$) на цеолите связана с сильными ион-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиями, которые неизбежно вносят дополнительный вклад в повышение плотности адсорбата. Мы попытались очень приблизительно учесть его. Доля катионов Na^+ в элементарной ячейке цеолита NaX составляет 13%, вклад электростатического

взаимодействия для молекулы воды составляет около 85.4%. Таким образом, суммарный вклад электростатического взаимодействия молекулы воды с катионом натрия составит $0.13 \times 0.854 = 0.111$ или 11.1%. Для приближенного учета этого обстоятельства примем для ρ_m величину на 11.1% превышающую удвоенную критическую плотность, то есть,

$$\rho_m = 2 \times 0.3218 \times 1.111 = 0.7150 \text{ г/см}^3.$$

В работе [2] не была обнаружена температура равных плотностей T_0 для воды во всем диапазоне температур линии сосуществования пар-жидкость. Это следствие принятия фиксированного значения адсорбционного объема для всех изученных адсорбатов.

Таблица 1. Результаты расчетов

Соединение	T_0 , К	ρ_0 , г/см ³	a_0 , г/г	$\tau = \frac{T_0}{T_{кр}}$	$\rho_m = 2\rho_{кр}$	$\alpha \cdot 10^3$	W_0 , см ³ /г
н-С ₄ H ₁₀ М = 58.12220 Т _{кр} = 425.12 К Т _{кип} = 272.65 К	342.084	0.5173	0.1474	0.805	0.456	1.52	0.285
н-С ₅ H ₁₂ М = 72.14878 Т _{кр} = 469.69 К Т _{кип} = 309.23 К	400.126	0.4995	0.1630	0.852	0.464	1.06	0.326
н-С ₉ H ₂₀ М = 128.2551 Т _{кр} = 594.6 К Т _{кип} = 423.95 К	494.514	0.5315	0.1400	0.832	0.4728	1.17	0.263
н-С ₁₂ H ₂₆ М = 170.33484 Т _{кр} = 659.15 К Т _{кип} = 489.43 К	562.840	0.5154	0.1581	0.854	0.474	0.87	0.307
С ₆ H ₆ М = 78.11184 Т _{кр} = 562.05 К Т _{кип} = 353.25 К	468.440	0.6645	0.2103	0.833	0.6102	0.91	0.316
Н ₂ O М = 18.01528 Т _{кр} = 647.096 К Т _{кип} = 373.15 К	531.163	0.78734	0.29664	0.821	0.7150 (2ρ _{кр} + 11.1%)	0.83	0.376

Заключение

Предложенный метод оценки адсорбционного объема, средней плотности адсорбата и температуры равных плотностей T_0 , опробованный на шести системах, продемонстрировал адекватность результатов и их устойчивость по отношению к исходным данным. Он опирается на экспериментально установленную зависимость предельной величины адсорбции от температуры, не постулирует фиксированного значения адсорбционного объема и не использует его в качестве исходной величины. Подход основан на единственном постулате, согласно которому

плотность адсорбата при критической температуре равна удвоенной критической плотности объемной жидкости.

Наиболее важный аспект проблемы, который не учтен в нашем подходе, как и во всех других существующих методах расчета, – это влияние упаковки молекул разных структур и конфигураций в макрообъеме, разделенном на большое множество микрообъемов молекулярных масштабов. Вклад этого фактора может быть весьма существенным и его учет должен стать предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. Беринг Б.П., Рахмуков Б.Х., Серпинский В.В. Экспериментальное определение предельной адсорбции и ее температурной зависимости // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973, Т. 22, № 12, С. 2798-2801.
2. Рахмуков Б.Х., Селиверстова И.И., Серпинский В.В., Фомкин А.А. Адсорбция на микропористом адсорбенте вдоль линии равновесия жидкость – пар (цеолит NaX – вода) // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, Т. 28, № 11, С. 2419-2422.
3. Селиверстова И.И., Фомкин А.А., Серпинский В.В., Дубинин М.М. Адсорбция жидкости на микропористом адсорбенте вдоль линии равновесия жидкость – пар. Сообщение 1. Углеводороды – цеолит NaX // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, Т. 32, № 3, С. 493-498.
4. Николаев К.М., Дубинин М.М. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. 3. Изучение изотерм адсорбции газов и паров на активных углях в широком интервале температур, включая критическую область // Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, Т. 7, № 10, С. 1165-1176.
5. Cook W.H., Basmadjian D. Correlation of adsorption equilibria of pure gases on activated carbon // Can. J. Chem. Eng., 1964, V. 42, Issue 4, P. 146-151.
6. Lee A.K.K., Basmadjian D. A molecular approach to the calculation of gas adsorption isotherms on molecular sieves: Noble gases on type 4A and 5A zeolites // Can. J. Chem. Eng., 1970, V. 48, Issue 6, P. 682-691.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, С. 440-441.
8. Фомкин А.А., Серпинский В.В., Беринг Б.П. Исследование адсорбции ксенона на цеолите NaX в широком интервале давлений и температур // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, Т. 24, № 6., С. 1244-1248.
9. Прибылов А.А., Калинин И.А., Шеховцова Л.Г., Калашников С.М. Термодинамические характеристики избыточной и абсолютной адсорбции CH₄ и SF₆ на углеродных адсорбентах // Изв. АН. Сер. хим., 2000, Т. 49, № 12, С. 2026-2032.

Якубов Эдуард Сергеевич – к.х.н., ст.научн.сотр., Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

Ларионов Олег Георгиевич – д.х.н., профессор, гл.научн.сотр., Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

Jakubov Eduard S. – cand.chem.sci., the senior scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: edjakub@mail.ru

Larionov Oleg G. – doctor of chemistry, professor, the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow